

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015631

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

H01B 13/00
C09D 5/00
C09D 7/12
C09D201/00
G02F 1/1343
G03F 7/004
G03F 7/40
H01B 1/20
H01B 5/14

(21)Application number : 2000-195685

(71)Applicant : SUMITOMO OSAKA CEMENT CO
LTD

(22)Date of filing : 29.06.2000

(72)Inventor : YOSHIKAWA TOSHIHARU
ISHIKAWA MASAOKI

(54) COATING SOLUTION FOR PHOTSENSITIVE TRANSPARENT ELECTRO- CONDUCTIVE
FILM FORMATION, PATTERNIZED TRANSPARENT ELECTRO-CONDUCTIVE FILM AND
MANUFACTURING METHOD OF TRANSPARENT ELECTRO-CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable coating solution for photosensitive transparent electro-conductive film formation in which chemical stability, pattern working precision and film formation workability are superior.

SOLUTION: This is the coating solution for photosensitive transparent electro-conductive film formation at least containing a chelate complex in which an organic ligand is coordinated to a tin (Sn) compound or a tin (Sn) and an antimony (Sb) compound, a photosensitive resin of ultraviolet ray curing-type or ultraviolet ray degradation-type and a solvent. The coating solution is coated and dried on a substrate. A photo mask is installed on the dried film, and after exposed to ultraviolet rays, the photo mask is developed, patternized and fired at a temperature of 400° C or more to manufacture the patternized transparent electro-conductive film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-15631

(P2002-15631A)

(43)公開日 平成14年1月18日(2002.1.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト(参考)	
H 0 1 B 13/00	5 0 3	H 0 1 B 13/00	5 0 3 B	2 H 0 2 5
			5 0 3 C	2 H 0 9 2
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z	2 H 0 9 6
7/12		7/12		4 J 0 3 8
201/00		201/00		5 G 3 0 1
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願2000-195685(P2000-195685)

(22)出願日 平成12年6月29日(2000.6.29)

(71)出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社

東京都千代田区六番町6番地28

(72)発明者 吉川 逸治

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新規技術研究所内

(72)発明者 石川 真章

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新規技術研究所内

(74)代理人 100070792

弁理士 内田 幸男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性透明導電膜形成用塗布液、パターン化された透明導電膜および該透明導電膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 安定性に優れた感光性透明導電膜形成用塗布液であって、化学的安定性、パターン加工精度および成膜作業性がよい塗布液を提供する。

【解決手段】 錫(Sn)化合物に、または錫(Sn)化合物とアンチモン(Sb)化合物に有機配位子が配位したキレート錯体と、紫外線硬化型または紫外線崩壊型の感光性樹脂と、溶剤とを少なくとも含有する感光性透明導電膜形成用塗布液。この塗布液を基板上に塗布、乾燥し、該乾燥膜上にフォトマスクを設置し、紫外線にて露光後、現像してパターン化し、400℃以上で焼成することによって、パターン化された透明導電膜が製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 錫（Sn）化合物に有機配位子が配位したキレート錯体と、紫外線硬化型または紫外線崩壊型の感光性樹脂と、溶剤とを少なくとも含有することを特徴とする感光性透明導電膜形成用塗布液。

【請求項2】 前記の錫（Sn）化合物は、酢酸錫（I）、ギ酸錫（II）、蓚酸錫（II）、2-エチルヘキサン酸錫（II）、テトラメチル錫（IV）、トリブチル酢酸錫（IV）、テトラ-n-プロポキシ錫（IV）からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の感光性透明導電膜形成用塗布液。

【請求項3】 前記の有機配位子は、β-ジケトン、アミノアルコール、多価アルコールからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1または請求項2記載の感光性透明導電膜形成用塗布液。

【請求項4】 前記の錫（Sn）の含有量は、塗布液重量に基づき酸化物（SnO₂）換算で1～20重量%である請求項1記載の感光性透明導電膜形成用塗布液。

【請求項5】 錫（Sn）化合物とアンチモン（Sb）化合物とにそれぞれ有機配位子が配位したキレート錯体と、紫外線硬化型または紫外線崩壊型の感光性樹脂と、溶剤とを少なくとも含有することを特徴とする感光性透明導電膜形成用塗布液。

【請求項6】 前記の錫（Sn）化合物は、酢酸錫（I）、ギ酸錫（II）、蓚酸錫（II）、2-エチルヘキサン酸錫（II）、テトラメチル錫（IV）、トリブチル酢酸錫（IV）、テトラ-n-プロポキシ錫（IV）からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項5記載の感光性透明導電膜形成用塗布液。

【請求項7】 前記のアンチモン（Sb）化合物は、トリフェニルアンチモン、塩化アンチモンからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項5または請求項6記載の感光性透明導電膜形成用塗布液。

【請求項8】 前記の有機配位子は、β-ジケトン、アミノアルコール、多価アルコールからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項5～請求項7のいずれかに記載の感光性透明導電膜形成用塗布液。

【請求項9】 前記の錫（Sn）とアンチモン（Sb）の含有量は、塗布液重量に基づき酸化物（SnO₂、Sb₂O₃）換算の含量で1～20重量%である請求項5～請求項8のいずれかに記載の感光性透明導電膜形成用塗布液。

【請求項10】 前記のアンチモン（Sb）の含有量は、酸化物（Sb₂O₃）に換算してSnO₂100重量部に対して、35重量部以下である請求項5～請求項9のいずれかに記載の感光性透明導電膜形成用塗布液。

【請求項11】 請求項1～請求項10のいずれかに記載の感光性透明導電膜形成用塗布液を基板上に塗布、乾燥し、該乾燥膜を露光、現像してパターン化し、焼成して得られた酸化錫を主成分とすることを特徴とするパタ

ーン化された透明導電膜。

【請求項12】 請求項1～請求項10のいずれかに記載の感光性透明導電膜形成用塗布液を基板上に塗布、乾燥し、該乾燥膜上にフォトマスクを設置し、紫外線を照射して露光した後、現像してパターン化し、400℃以上の温度で焼成することを特徴とするパターン化された透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上にパターン化された透明導電膜を形成可能な感光性透明導電膜形成用塗布液、パターン化された透明導電膜、および該透明導電膜の製造方法に関する。さらに詳しくは、透明導電膜形成材料として錫（Sn）系化合物のキレート錯体を含有する感光性透明導電膜形成用塗布液、該塗布液を用いて形成された優れた透明性と高い導電性、化学的安定性を兼ね備え、しかもパターン加工性に優れたパターン化された酸化錫系透明導電膜、および該透明導電膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、LCD、EL、PDPなどのディスプレイの透明電極やタッチパネルの透明電極などに使用されるパターン化された透明導電膜の形成材料として、錫ドーパ酸化インジウム（以下、「ITO」という）材料が知られている。このITO材料からなるパターン化された透明導電膜は、各種のITO材料から真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法により均一膜を形成した後、フォトリソストによりレジストパターンを形成し、さらに酸エッチングすることにより形成されている。しかしながら、上記のパターン化されたITOの成膜法は原料となるインジウム（In）源が高価であること、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などは、使用する装置が高価で複雑であり、コストと量産性に問題があること、また、フォトリソ法は工程が煩雑で、エッチング廃液の処理が厄介である。

【0003】また、上記ディスプレイの透明電極に用いられる場合、一般に電流保証のため、さらにその膜上にバスラインと呼ばれるCr/Cu/CrやAgの金属電極配線が形成され、これも多くが均一膜のフォトリソ法で作製される。この際、透明電極には耐エッチング薬品性が要求されるが、ITOの場合は充分ではない。

【0004】ITOとは対照的に、より安価な導電膜の形成材料としてアンチモンドーパ酸化錫（以下、「ATO」という）がある。このATOはITOと比較し、若干比抵抗が高いものの、化学的安定性（耐酸性、耐エッチング薬品性）や透明性が高く、ITO同様種々の用途の導電膜として使用されている。しかしATOは耐酸性が強いので、ATOからなるパターン化された透明導電膜はITOのような均一膜のフォトリソ法で作製

することは困難で下記のようなリフトオフ法により専ら作製される。リフトオフ法によるATOのパターン成膜は、感光性レジストにより予めネガパターンを形成した加熱基板上に、例えば二塩化ジメチル錫および三塩化アンチモンの水溶液を吹き付け熱分解して成膜する方法（CVD法）である。しかしながら、この方法も約500℃に基板を加熱することからATOの成膜中にレジストパターンが熱により損傷し、繊細なパターンが形成できないこと、反応排ガスの処理が厄介であるという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の技術が有する問題点を解決することにより、より具体的には、安価で安定性に優れた感光性透明導電膜形成用塗布液；該感光性透明導電膜形成用塗布液を用いて形成された透明性、導電性および塗膜の機械的強度、化学的安定性に優れ、しかもパターン加工性に優れたパターン化された透明導電膜；ならびに成膜時の作業性がよく、非常に簡易な工程で微細にパターン化された透明導電膜を作製することができる前記透明導電膜の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、透明導電膜形成材料として特定の酸化錫系化合物を使用することにより、上記の課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、錫（Sn）化合物に有機配位子が配位したキレート錯体と、紫外線硬化型または紫外線崩壊型の感光性樹脂と、溶剤とを少なくとも含有することを特徴とする感光性透明導電膜形成用塗布液（以下、「第1の感光性透明導電膜形成用塗布液」ということがある。）を提供する。

【0007】また、本発明は、錫（Sn）化合物とアンチモン（Sb）化合物とにそれぞれ有機配位子が配位したキレート錯体と、紫外線硬化型または紫外線崩壊型の感光性樹脂と、溶剤とを少なくとも含有することを特徴とする感光性透明導電膜形成用塗布液（以下、「第2の感光性透明導電膜形成用塗布液」ということがある。）を提供する。

【0008】さらに、本発明は、前記第1の感光性透明導電膜形成用塗布液または第2の感光性透明導電膜形成用塗布液を、基板上に塗布、乾燥し、該乾燥膜を露光、現像してパターン化し、焼成して得られた酸化錫を主成分とすることを特徴とするパターン化された透明導電膜を提供する。

【0009】さらに、本発明は、前記前記第1の感光性透明導電膜形成用塗布液または第2の感光性透明導電膜形成用塗布液を、基板上に塗布、乾燥し、該乾燥膜上にフォトリソマスクを設置し、紫外線を照射して露光した後、現像してパターン化し、400℃以上の温度で焼成する

ことを特徴とするパターン化された透明導電膜の製造方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態を挙げ、本発明を詳細に説明する。なお、この実施の形態は発明の趣旨をよりよく理解させるためのものであり、特に限定がない限り、本発明の内容を制限するものではない。

【0011】「第1の感光性透明導電膜形成用塗布液」

- 第1の感光性透明導電膜形成用塗布液は、①錫（Sn）化合物に有機配位子が配位したキレート錯体と、②紫外線硬化型または紫外線崩壊型の感光性樹脂と、③前記キレート錯体と前記感光性樹脂を溶解する溶剤とを少なくとも含有している。ここに、前記の錫（Sn）化合物は、有機配位子が配位してキレート錯体を形成し得るものであれば、特に限定されるものではない。錫化合物の中でも、例えば、酢酸錫（II）、ギ酸錫（II）、蓚酸錫（II）、2-エチルヘキサノ酸錫（II）、テトラメチル錫（IV）、トリブチル酢酸錫（IV）、テトラ-n-プロポキシ錫（IV）などは、有機配位子との反応性がよく、かつ得られるキレート錯体の溶解性が良好であるので好ましい。錫化合物は所望により2種以上を組合せ用いることができる。

- 【0012】前記の有機配位子としては、β-ジケトン、アミノアルコール、多価アルコールが好適に使用できる。β-ジケトンの具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチルなどが挙げられ、アミルアルコールの具体例としては、ジエタノールアミン、2-アミノエタノール、トリエタノールアミンなどが挙げられ、また、多価アルコールの具体例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどが挙げられる。これらの有機配位子の中でも、塗布液の安定性および錯体の熱分解性の点からアセチルアセトンが特に好ましい。有機配位子も所望により2種以上を組合せ用いることができる。

- 【0013】第1の感光性透明導電膜形成用塗布液中の錫（Sn）の含有量は、塗布液重量に基づき酸化物（SnO₂）換算の含量で1～20重量%が好ましい。1重量%未満では得られる透明導電膜の膜厚が薄くなり過ぎ、透明導電膜のマトリックスが十分に形成されず、均質性および導電性が低下する虞がある。また、20重量%を超えると塗布液中での溶解性が悪くなり、成膜時に均一な膜を得ることが困難となり、また、得られる透明導電膜の膜が厚くなり過ぎ、クラックが発生して緻密な膜が得られない。

- 【0014】前記の感光性樹脂は、特に限定されることなく、一般に透明導電膜の形成に用いられる紫外線硬化型のネガ型感光性樹脂、および紫外線崩壊型のポジ型感光性樹脂を使用することができる。紫外線硬化型のネガ型感光性樹脂の具体例としては、光重合性アクリル系樹脂などが挙げられ、また、紫外線崩壊型のポジ型感光

性樹脂の具体例としてはノボラック系樹脂などが挙げられる。

【0015】前記の感光性樹脂の含有量は、特に制限されるものではないが、塗布液重量に基づき、通常1～20重量%、好ましくは5～15重量%である。含有量がこれより少ないと紫外線による膜の硬化あるいは崩壊が十分行われず良好なパターンが得られない虞がある。また、これよりも多いと焼成後の膜が多孔質となり緻密な膜が得られず強度、密着性などが不良となる虞がある。また、第1の感光性透明導電膜形成用塗布液には、感度を向上させるため適宜重合開始剤、増感剤などを添加することができる。

【0016】前記の溶剤としては、前記キレート錯体および前記の感光性樹脂を溶解できるものであれば特に限定されないが、塗工性を考慮して、1-プロパノール、2-プロパノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸3-メトキシブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノアセテートなどのエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などの中沸点または高沸点有機溶媒を用いることが好ましい。使用される溶剤の中には、アセチルアセトンのように、錫化合物に配位してキレート錯体を形成し得るものも含まれる。溶剤は単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。

【0017】第1の透明導電膜形成用塗布液は、例えば、次のようにして作製することができる。まず、錫(Sn)化合物と、前記の有機配位子と、前記の溶剤とを混合し、これらを例えば沸点下で1～5時間還流して反応させ、前記の錫(Sn)化合物に有機配位子が配位したキレート錯体を調製する。有機配位子の添加量は、錫(Sn)原子1モルに対して0.2～6モルが好ましく、さらに、前記の有機配位子が前記の溶剤を兼ねる場合は、有機配位子の添加量は大過剰であってよい。有機配位子の添加量が0.2モルより少ないと完全なキレート錯体が合成されず、未反応物が残留する。また、合成は溶液の沸点下で行うのが好ましく、常温で合成するとキレート化が不十分となる。

【0018】次いで、得られたキレート錯体を含む溶液を冷却した後、この溶液に前記の感光性樹脂、および必要に応じて前記の溶剤を添加、混合して透明導電膜形成用塗布液を得る。このようにして得られた第1の感光性透明導電膜形成用塗布液は安定性に優れ、90日間放置しても分離、沈降することはない。また、前記のキレート錯体の化学構造は必ずしも明確ではないが、錫(Sn)化合物として酢酸錫(II)を、有機配位子としてアセチルアセトン(ACACと略記)を用いた場合、下記式(1)で表わされる化学構造を有するものと推定され

る。



ただし、 $0.2 \leq x \leq 2.0$ である。

【0019】「第2の感光性透明導電膜形成用塗布液」第2の感光性透明導電膜形成用塗布液は、①錫(Sn)化合物とアンチモン(Sb)化合物とにそれぞれ有機配位子が配位したキレート錯体と、②紫外線硬化型または紫外線崩壊型の感光性樹脂と、③前記キレート錯体と前記感光性樹脂を溶解する溶剤とを少なくとも含有している。そして、この第2の感光性透明導電膜形成用塗布液は、アンチモン(Sb)を含有しているので、第1の感光性透明導電膜形成用塗布液よりも、導電性に優れた透明導電膜を形成することができる。

【0020】前記の錫(Sn)化合物については第1の感光性透明導電膜形成用塗布液に準ずればよく、また、アンチモン(Sb)源となる前記のアンチモン化合物としては、トリフェニルアンチモン、塩化アンチモンなどが溶解性に優れ、キレート錯体が効率よく得られるので好ましい。

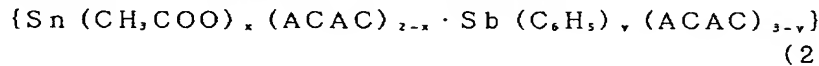
【0021】また、錫(Sn)とアンチモン(Sb)の含有量は、塗布液重量に基づき酸化物(SnO_2 、 Sb_2O_3)換算の含量で1～20重量%が好ましい。1重量%以下では得られる透明導電膜の膜厚が薄くなり過ぎ、透明導電膜のマトリックスが充分に形成されず、均質性及び導電性が低下する虞がある。また、20重量%を超えると塗布液中での溶解性が悪くなり成膜時に均一な膜を得ることができなくなる。また、得られる透明導電膜の膜が厚くなり過ぎ、クラックが発生して緻密な膜が得られない。

【0022】アンチモン(Sb)の含有量は、塗布液重量に基づき、酸化物(Sb_2O_3)に換算して SnO_2 100重量部に対して、35重量部以下であることが好ましく、より好ましくは30重量部以下である。アンチモン(Sb)の配合比を変えることにより、得られる透明導電膜の比抵抗値は6桁程度変化し、焼成温度、膜厚などによっても異なるが、アンチモン(Sb)の含有量の増加と共に得られる透明導電膜の比抵抗値は低下し、錫(Sn)とアンチモン(Sb)の比が、 SnO_2 と Sb_2O_3 に換算した重量比で約100/6以下で膜の表面抵抗値は数 $\text{k}\Omega/\square$ と透明電極として十分高い導電性を示す。従って、透明導電膜に高い導電性を望むときはアンチモン(Sb)の含有量は Sb_2O_3 として SnO_2 100重量部に対して約6重量部以上であることが好ましい。しかしながら、アンチモン(Sb)の量を、 Sb_2O_3 として SnO_2 100重量部に対して35重量部を超える程度に増加しても、比抵抗はもはや低下せず、むしろ、アンチモン(Sb)源であるアンチモン化合物の塗布液中での溶解性が不良となり、好ましくない。

【0023】その他、前記の感光性樹脂、その塗布液中の含有量、および溶剤については、第1の感光性透明導

電膜形成用塗布液に準ずればよい。また、第2の感光性透明導電膜形成用塗布液にも、感度を向上させるため適宜重合開始剤、増感剤などを添加することができる。

【0024】この第2の透明導電膜形成用塗布液は、例えば、次のようにして作製することができる。先ず、前記の錫(Sn)化合物と、前記のアンチモン(Sb)化合物と、前記の有機配位子と、前記の溶剤とを混合し、これらを、例えば沸点下で1～5時間還流して反応させ、前記の錫(Sn)化合物およびアンチモン(Sb)化合物にそれぞれ有機配位子が配位したキレート錯体を調製する。有機配位子の添加量は、錫(Sn)原子とアンチモン(Sb)原子の合計1モルに対して0.2～6モルが好ましく、さらに、前記の有機配位子が前記の溶剤を兼ねる場合は、有機配位子の添加量は大過剰であってよい。有機配位子の添加量が0.2モルより少ないと *



ただし、 $0.2 \leq x \leq 2.0$ 、 $0.0 \leq y \leq 3.0$ である。

【0026】「パターン化された透明導電膜およびその製造方法」パターン化された透明導電膜は、前記の第1または第2の感光性透明電極形成用塗布液を基板上に塗布、乾燥した後、露光、現像してパターン化し、焼成することによって作製される。透明導電膜形成用塗布液を塗布するには、公知の方法が採用でき、例えばスピンコート法、ロールコート法、ディップコート法などが採用できる。塗布液の塗布量は、形成される焼成透明導電膜の膜厚が20nm～500nm、好ましくは40nm～300nmとなるように適宜調整して塗布する。透明導電膜の膜厚がこれより薄いと膜としてのネットワークが十分形成されず、表明抵抗値が高くまた安定しない。逆に厚いと膜にクラックが発生し易くなり緻密な膜が形成できなくなる。

【0027】塗布膜は、乾燥した後、露光、現像してパターン化される。すなわち、塗布膜上に所定のパターンを有するフォトマスクを設置して紫外線を照射して露光し、次いで、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイト、ジエタノールアミンなどの有機アルカリ、または炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリの水溶液で現像してパターン化する。次いで、パターン形成膜を400℃以上の温度で30分～2時間焼成することにより、透明導電膜が形成される。焼成時の雰囲気は特に制限されず、通常大気で行う。上記の方法によれば、透明性、導電性および塗膜の機械的強度、化学的安定性に優れ、しかもパターン加工性に優れたパターン化された酸化錫系(第1の感光性透明導電膜を使用した場合)、またはATO系(第2の感光性透明導電膜を使用した場合)の透明導電膜を、非常に簡易な工程および低コストで作製することができる。

【0028】実施例

以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を更に具体的に

* 完全なキレート錯体が合成されず、未反応物が残留する。また、合成は溶液の沸点下で行うのが好ましく、常温で合成するとキレート化が不十分となる。

【0025】次いで、得られたキレート錯体を含む溶液を冷却した後、この溶液に前記の感光性樹脂、および必要に応じて前記の溶剤を添加、混合して透明導電膜形成用塗布液を得る。このようにして得られた第2の感光性透明導電膜形成用塗布液は安定性に優れ、90日間放置しても分離、沈降することはない。また、前記のキレート錯体の化学構造は必ずしも明確ではないが、錫(Sn)化合物として酢酸錫(II)を、アンチモン(Sb)化合物としてトリフェニルアンチモンを、有機配位子としてアセチルアセトン(ACACと略記)を用いた場合、下記式(2)で表わされる化学構造を有するものと推定される。

説明する。

実施例1

20 酢酸錫(キシダ化学社製)、39.7gと、トリフェニルアンチモン(関東化学社製)、6.4gをアセチルアセトン(関東化学社製)60.3gと混合した後、沸点下で4時間還流して反応させ、アセチルアセトンが配位したキレート錯体を得た。この時のSb添加量はSb₂O₃換算でSnO₂100重量部に対して10重量部であった。次に得られたキレート錯体を室温まで冷却後、ネガ型感光性樹脂(富士フィルムオーリン社製;CSP-S004)、115.1gと希釈溶剤となるアセチルアセトン(関東化学社製)、79.7gを添加し、室温で1時間よく攪拌混合することで感光性導電膜形成用塗布液を得た。塗布液中の錫(Sn)とアンチモン(Sb)の含有量は酸化物(SnO₂、Sb₂O₃)換算の含量として塗布液重量に基づき9重量%であり、また、感光性樹脂含有量は塗布液重量に基づき12重量%であった。なお、このようにして得られた感光性透明導電膜形成用塗布液を、90日間放置したところ、分離、沈降は生じなかった。

40 【0029】得られた塗布液を無アルカリガラス(コーニング#1737)基板上にスピンコーターで塗布した後、オーブン中135℃で5分間乾燥を行った。その後所定のパターン加工精度評価用のフォトマスク(線幅:2、3、4、5、……、15μm、線間:2、3、4、5、……、15μm)を設置して、紫外線露光を行った。用いた紫外線露光機の露光強度は2mW/cm²(i線)で、照射した露光量は500mJ/cm²であった。次いで、32℃に保持したテトラメチルアンモニウムハイドロキサイト水溶液の浴で5分間バドル現像を行い、所定のパターンを得た。この基板を大気中580℃で1時間焼成することでパターン形成されたATO系透明導電膜が得られた。得られたパターン膜の膜厚を

触針式膜厚測定装置（DEKTA303）、表面抵抗及び比抵抗値を四端子法抵抗測定装置（三菱化学（株）製ロレスタAP）、波長550nmの光透過率を分光光度計（日本分光（株）製V-570）、ヘーズ値をヘーズメータ（東京電色（株）製 Haze Meter Model TC-H3DPK）、膜強度を消しゴム試験法、パターン加工精度を光学顕微鏡観察法により、それぞれ評価した。その結果を表1に示した。

【0030】実施例2

トリフェニルアンチモンを添加しなかった他は実施例1に準じて透明導電膜形成用塗布液を得た。この感光性透明導電膜形成用塗布液を、9.0日間放置したところ、分離、沈降は生じなかった。この透明導電膜形成用塗布液を用いた他は実施例1に準じてパターン形成された酸化錫系透明導電膜を得た。このパターン形成された透明導電膜の特性を実施例1に準じて評価した。その結果を表1に示した。

【0031】実施例3

トリフェニルアンチモンの使用量を15.7gとした他は実施例1に準じて透明導電膜形成用塗布液を得た。この感光性透明導電膜形成用塗布液を、9.0日間放置したところ、分離、沈降は生じなかった。なお、Sb添加量は Sb_2O_3 換算で SnO_2 100重量部に対して26重量部であり、塗布液中のSbとSnとの合量は $(Sb_2O_3 + SnO_2)$ 換算で10重量%であった。この透明導電膜形成用塗布液を用いた他は実施例1に準じてパターン形成されたATO系透明導電膜を得た。このパターン形成された透明導電膜の特性を実施例1に準じて評価した。その結果を表1に示した。

【0032】実施例4

ネガ型感光性樹脂（CSP-S004）の使用量を32.3g、希釈溶剤であるアセチルアセトンの使用量を31.4gとした他は実施例1に準じて透明導電膜形成用塗布液を得た。この感光性透明導電膜形成用塗布液を、9.0日間放置したところ、分離、沈降は生じなかった。なお、感光性樹脂含有量は5.9重量%であり、 $(Sb_2O_3 + SnO_2)$ 量は17重量%であった。この透明導電膜形成用塗布液を用いた他は実施例1に準じてパターン形成されたATO系透明導電膜を得た。このパターン形成された透明導電膜の特性を実施例1に準じて評価した。その結果を表1に示した。

【0033】実施例5

焼成温度を500℃とした他は実施例1に準じてパターン形成されたATO系透明導電膜を得た。このパターン形成された透明導電膜の特性を実施例1に準じて評価した。その結果を表1に示した。

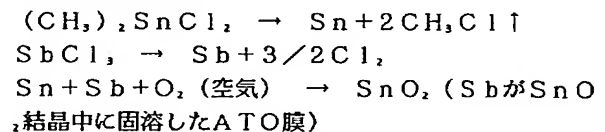
【0034】実施例6

焼成温度を400℃とした他は実施例1に準じてパターン形成されたATO系透明導電膜を得た。このパターン形成された透明導電膜の特性を実施例1に準じて評価した。その結果を表1に示した。

【0035】比較例1

無アルカリガラス基板（コーニング#1737）上に感光性レジスト樹脂（CSP-003A；富士フィルムオーリン社製）をロールコータを用いて塗布し、135℃のホットプレート上で5分間乾燥した。その後、実施例1で用いたフォトマスクと反対のパターン（ネガパターン）を有するパターン加工精度評価用のフォトマスク（線幅：10、20、30、40、50、60、……、100μm、線間：10、20、30、40、50、60、……、100μm）を設置して200mJ/cm²の露光量で露光した後、30℃のアルカリ現像液（CD-2000；富士フィルムオーリン社製の50%水溶液）で5分間バドル現像しパターン膜（膜厚：5μm）を得た。このネガパターン膜付き基板をCVD装置内のフォットプレート上に設置し、500℃に加熱した。

【0036】一方、二塩化ジメチル錫：145、8重量部、三塩化アンチモン：12、52重量部を精製水：200重量部に溶解させ、さらに塩酸：5重量部を添加して錫、アンチモン含有水溶液を作製した。この水溶液中のSb量は、 Sb_2O_3 換算で SnO_2 に対して8重量%であり、SbとSnとの合量は Sb_2O_3 、 SnO_2 換算で30重量%であった。このようにして得られた水溶液を定量ポンプを用いて200℃以上に加熱したポットに滴下して気化した混合ガスを得、この混合ガスを空気をキャリアーガスとしてCVDチャンバに導入し、CVDノズルから加熱された前記ガラス基板に吹き付け、下記の反応式に従って、ATO膜を全面、すなわちパターンのスペース部分と熱で変質した感光性レジスト膜上の全ての面状に形成した。



【0037】感光性レジスト膜は基板の加熱により、パターンエッジ部が特に変質、変形および一部欠損しており、レジスト膜剥離後のATO膜は設計どおりの微細なパターン膜ではなかった。このパターン形成された透明導電膜の特性を実施例1に準じて評価した。その結果を表1に示した。

【0038】

【表1】

	表面抵抗値 (Ω/\square)	膜厚 (nm)	比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	透過率 (%/550nm)	ヘイズ (%)	膜強度	パターン加工性 (解像度)
実施例 1	2.78×10^3	349	9.70×10^{-2}	99.8	0	良好	L/S=5/5 μm
実施例 2	2.15×10^3	234	5.03×10^{-4}	100	0	良好	L/S=5/5 μm
実施例 3	3.04×10^3	331	1.01×10^{-1}	99.8	0	良好	L/S=5/5 μm
実施例 4	1.46×10^3	365	5.53×10^{-2}	99.6	0	良好	L/S=5/5 μm
実施例 5	6.35×10^3	360	2.29×10^{-1}	99.8	0	良好	L/S=5/5 μm
実施例 6	2.82×10^4	362	1.02	99.8	0	良好	L/S=5/5 μm
比較例 1	6.3×10^2	118	7.43×10^{-5}	93.5	2.1	良好	L/S=50/50 μm

L : ラインの線幅、 S : ラインとラインとの線間隔

【0039】

【発明の効果】本発明の感光性透明電極形成用塗布液は、錫(Sn)化合物、または錫(Sn)化合物とアンチモン(Sb)化合物のそれぞれに有機配位子が配位したキレート錯体を含有するので、安価で安定性に優れている。また、この感光性透明電極形成用塗布液を基板上に塗布、乾燥し、該乾燥膜を露光、現像してパターン化し、さらに焼成して得られる、酸化錫系化合物からなる*

*透明導電膜は透明性、機械的および化学的安定性に優れ、またドーブするアンチモン量を変えることにより広範囲の導電性を有する膜が得られ、ディスプレイなどの透明電極材料や帯電防止材料として適している。さらに、パターン化された透明導電膜の製造方法は、成膜時の作業性が良く、非常に簡易な工程で微細なパターン化された透明導電膜を作製することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.

識別記号

F I

ターム (参考)

G 0 2 F 1/1343

G 0 2 F 1/1343

5 G 3 0 7

G 0 3 F 7/004

G 0 3 F 7/004

5 0 1 5 G 3 2 3

7/40

5 0 1

7/40

5 0 1

H 0 1 B 1/20

H 0 1 B 1/20

A

5/14

5/14

A

F ターム (参考) 2H025 AA00 AB17 AC01 AD01 AD03
CC03 CC09 FA03 FA17 FA29
2H092 HA03 MA10 MA14 NA11 NA27
NA29
2H096 AA27 BA01 BA09 BA20 CA02
CA08
4H038 JC38 JC41 KA06 KA12 NA01
NA20 PA17 PA19 PB09
5G301 DA22 DA42 DD02
5G307 FA01 FB01 FC03
5G323 EA04 BB01 EC01